

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040162

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

---

(51)Int.Cl. C08L 33/02  
C08F 2/44  
C08F291/06  
C08J 5/18  
// C09D133/02

---

(21)Application number : 2000-148061

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 19.05.2000

(72)Inventor : SATO TAKESHI  
NAKANO MAKOTO  
ISHIDA TADASHI  
HOSHINO FUTOSHI

(30)Priority

Priority number : 11141590 Priority date : 21.05.1999 Priority country : JP

---

(54) RESIN COMPOSITION AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having an excellent environment adaptability, workability and gas-barrier property.

SOLUTION: A gas-barrier coated film-forming resin composition contains a resin (A) and a resin (B). Here, the resin (A) is a (co)polymer of from 5 to 100 wt.% monomer having a carboxyl group (a-1), from 0 to 95 wt.% monomer having a hydroxyl group (a-2) and from 0 to 95 wt.% other monomer (a-3), based on the total weight of the monomers, and the resin (B) is a (co)polymer of from 0 to 4 wt.% monomer having a carboxyl group (b-1) and from 96 to 100 wt.% monomer having a hydroxyl group (b-2) and/or other monomer (b-3), based on the total weight of the monomers, which does not contain an acrylonitrile, a vinyl chloride nor a vinylidene chloride.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40162

(P2001-40162A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-コ-ト <sup>8</sup> (参考)
C 0 8 L 33/02		C 0 8 L 33/02	
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C
291/06		291/06	
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R
// C 0 9 D 133/02		C 0 9 D 133/02	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-148061 (P2000-148061)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(31) 優先権主張番号 特願平11-141590

(32) 優先日 平成11年5月21日 (1999.5.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 佐藤 健

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 中野 誠

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境対応性に優れ、作業性およびガスバリア性に優れる樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 樹脂 (A) と樹脂 (B) を含んでなり、樹脂 (A) が、カルボキシル基を有する単量体 (a-1)、水酸基を有する単量体 (a-2) 及びその他の単量体 (a-3) の合計重量を基準として、単量体 (a-1) 5~100重量%、単量体 (a-2) 0~95重量%、単量体 (a-3) 0~95重量%の (共) 重合体であり、樹脂 (B) が、カルボキシル基を有する単量体 (b-1)、水酸基を有する単量体 (b-2) 及びその他の単量体 (b-3) の合計重量を基準として、単量体 (b-1) 0~4重量%、単量体 (b-2) 及び/又は単量体 (b-3) 96~100重量%の (共) 重合体であり、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンを含まないことを特徴とするガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物であって、樹脂(A)が、カルボキシル基を含有する単量体(a-1)、水酸基を含有する単量体(a-2)、及び、その他の単量体(a-3)の合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体(a-1) 5~100重量%、水酸基を含有する単量体(a-2) 0~95重量%及びその他の単量体(a-3) 0~95重量%の(共)重合体であり、樹脂(B)が、カルボキシル基を含有する単量体(b-1)、水酸基を含有する単量体(b-2)、及び、その他の単量体(b-3)の合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体(b-1) 0~4重量%、水酸基を含有する単量体(b-2)及び/又はその他の単量体(b-3)の合計として96~100重量%の(共)重合体であり、かつ、樹脂(A)と樹脂(B)を構成する全ての単量体に、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンを含まないことを特徴とする、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項2】 カルボキシル基含有単量体(a-1)及び/又は(b-1)が、不飽和カルボン酸であり、水酸基を含有する単量体(a-2)及び/又は(b-2)が、水酸基含有不飽和カルボン酸エステルまたは水酸基含有不飽和エーテルであり、その他の単量体(a-3)及び/又は(b-3)が、アルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、芳香族系単量体、アミド基含有単量体、エポキシ基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、ブタジエン、エチレン、酢酸ビニルからなる群から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物が、樹脂(A)と樹脂(B)の混合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載した、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物が、樹脂(A)と樹脂(B)が化学結合及び/又は吸着したものであることを特徴とする、請求項1または2に記載した、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項5】 前記ガスバリア性樹脂組成物により被膜形成したフィルムが、温度20℃、相対湿度65%において、酸素又は二酸化炭素につき、 $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{s} / \text{mmHg}$ 以下のガスバリア性を発現するものである、請求項1乃至4の何れかに記載した、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項6】 樹脂(A)と樹脂(B)の合計重量を基準として、樹脂(A)が10~90重量%、樹脂(B)が90~10重量%である、請求項1乃至5の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂(A)が、カルボキシル基を含有す

る単量体(a-1)、水酸基を含有する単量体(a-2)、及び、その他の単量体(a-3)の合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体(a-1) 5~80重量%、水酸基を含有する単量体(a-2) 20~95重量%、その他の単量体(a-3) 0~75重量%との共重合体である、請求項1乃至6の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項8】 カルボキシル基を含有する単量体(a-1)及び/又はカルボキシル基を含有する単量体(b-1)が、アクリル酸及び/又はメタアクリル酸を含むものである、請求項1乃至7の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項9】 水酸基を含有する単量体(a-2)及び/又は水酸基を含有する単量体(b-2)が、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び/又は2-ヒドロキシエチルメタアクリレートを含むものである、請求項1乃至8の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項10】 その他の単量体(a-3)及び/又はその他の単量体(b-3)が、アルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、スチレン、酢酸ビニル、アクリルアミド及びメタアクリルアミドからなる群から選択された少なくとも一種である、請求項1乃至9の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項11】 樹脂(A)と樹脂(B)が水に溶解又は分散したものであることを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項12】 樹脂(A)が水に溶解し、樹脂(B)が樹脂粒子として水に分散したものであることを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項13】 樹脂(A)と樹脂(B)を同一粒子内に含有する樹脂粒子が水に分散してなることを特徴とする請求項1乃至10の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項14】 単量体(a-1)と単量体(a-2)の合計量が、単量体(a-1)、単量体(a-2)および単量体(a-3)の合計重量を基準として、50~100重量%であることを特徴とする請求項1乃至13の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項15】 単量体(b-3)の量が、単量体(b-1)、単量体(b-2)および単量体(b-3)の合計重量を基準として、70~100重量%であることを特徴とする請求項1乃至14の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【請求項16】 請求項1乃至15に記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法であって、樹脂(A)の存在下で樹脂(B)を重合することを特徴とする、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法。

【請求項17】 請求項1乃至15に記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法であって、樹脂(B)の存在下で樹脂(A)を重合することを特徴とする、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法。

【請求項18】 請求項1乃至15の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を基材にコーティングしてなるガスバリア性構造物。

【請求項19】 請求項1乃至15の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物をフィルムにコーティングしてなるガスバリア性フィルム。

【請求項20】 ガスバリア層と、該ガスバリア層を上下から挟む熱可塑性樹脂フィルムとを有するガスバリア性フィルムであって、前記ガスバリア層が、請求項1乃至15の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を成膜してなる層であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項21】 請求項1乃至15の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を基材に塗布することにより、該基材にガスバリア性を付与することを特徴とするガスバリア性付与方法。

【請求項22】 前記基材がフィルムであることを特徴とする請求項21に記載のガスバリア性付与方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物に関する。本発明は、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法に関する。本発明は、ガスバリア性コーティング剤組成物に関する。本発明は、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物又はガスバリア性コーティング剤組成物をコーティングしてなるガスバリア性構造物に関する。本発明は、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物又はガスバリア性コーティング剤組成物をコーティングしてなるガスバリア性フィルムに関する。本発明により得られたガスバリア性構造物及びガスバリア性フィルムは、環境問題に対応したものである。

#### 【0002】

【従来の技術】【技術的背景】近年、食文化の多様化・高度化や医薬品の多様化等に起因して、食品・薬品等の内容物を変質や腐敗等から、長期間に渡り保護する必要性が、年々高まりつつある。その為、包装材料に使用されるプラスチックフィルムに対しても、年々高いガスバリア性が要求されるようになってきている。

【0003】従来より、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリナイロン、セロハン等のプラスチックフィルムや紙等にガスバリア性を付与する場合には、該フィルム上にガスバリア性の樹脂層を形成することが行われてきた。典型的な具体例としては、ポリプロピレンフィルム等からなる二軸延伸フィルム上に、ポリ塩化ビニリデン（以下PVC）を塗布し、次いで加熱乾燥することにより、ガスバリア性の塗

膜を形成することが行われている。

【0004】特開平3-50211号公報（出願人：三菱油化バーディッシェ（株））には、ガスバリア性と印刷性に優れた、塩化ビニリデン系重合体水性分散体を製造する技術が開示されている。この技術は、単量体混合物（1）として、塩化ビニリデン85～95重量%、及びメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、及びアクリロニトリルから選ばれた単量体の一種或いはそれらの混合物5～15重量%を重合した後、単量体混合物

（2）として、メタクリル酸メチル、ビニル芳香族化合物からなる群より選ばれた単量体20～65重量%及び、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、ビニルエステルからなる群より選ばれた単量体35～80重量%、及び水酸基含有単量体0.2～5重量%を重合させる多段重合で、単量体混合物

（1）100重量部に対して、単量体混合物（2）を0.5～20重量部使用し、塩化ビニリデン系重合体を製造する技術である。

【0005】しかしながら、近年のダイオキシン問題による環境問題に端を発し、包装材料業界においても脱塩素化の流れが加速し始めており、PVCの代換えコーティング剤として、ポリアクリロニトリルやポリビニルアルコール（以下PVA）等が使用され始めている。

【0006】しかしポリアクリロニトリルを用いる場合、単量体のアクリロニトリルが毒性を有するため、重合せずに残存するアクリロニトリル単量体を多大な労力を掛けて除去する必要があった。また使用される用途が食品分野となれば、できる限りこのような毒性の強いアクリロニトリル単量体を原料としないガスバリア性樹脂が望まれていた。

【0007】また、PVAは一般に水溶液として塗布されるが、高粘度になりやすいために低濃度で塗布が行われている。しかし、低濃度で塗布した場合に乾燥時間や乾燥エネルギーが多く必要になり、また特有の粘性による塗工性の悪さから、生産性が低下するといった問題を抱えていた。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、環境対応性に優れ、作業性およびガスバリア性に優れた樹脂組成物およびガスバリア性構造物等を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、塩化ビニルの単量体を原料とせずとも、特定の組成からなる樹脂（A）と樹脂（B）からなる樹脂組成物が、PVC並の樹脂特性値（樹脂固形分、粘性）を有し、更にはポリプロピレンフィルム等に樹脂をコーティングした場合、優れたガスバリア性を有することを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、以下に記載した事項により特定される。

【0011】〔1〕樹脂（A）と樹脂（B）を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物であって、樹脂（A）が、カルボキシル基を含有する単量体（a-1）、水酸基を含有する単量体（a-2）、及び、その他の単量体（a-3）の合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体（a-1）5～100重量%、水酸基を含有する単量体（a-2）0～95重量%及びその他の単量体（a-3）0～95重量%の（共）重合体であり、樹脂（B）が、カルボキシル基を含有する単量体（b-1）、水酸基を含有する単量体（b-2）、及び、その他の単量体（b-3）の合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体（b-1）0～4重量%、水酸基を含有する単量体（b-2）及び／又はその他の単量体（b-3）の合計として96～100重量%の（共）重合体であり、かつ、樹脂（A）と樹脂（B）を構成する全ての単量体に、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンを含まないことを特徴とする、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0012】〔2〕カルボキシル基含有単量体（a-1）及び／又は（b-1）が、不飽和カルボン酸であり、水酸基を含有する単量体（a-2）及び／又は（b-2）が、水酸基含有不飽和カルボン酸エステルまたは水酸基含有不飽和エーテルであり、その他の単量体（a-3）及び／又は（b-3）が、アルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、芳香族系単量体、アミド基含有単量体、エポキシ基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、ブタジエン、エチレン、酢酸ビニルからなる群から選択された少なくとも一種であることを特徴とする〔1〕に記載のガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0013】〔3〕樹脂（A）と樹脂（B）を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物が、樹脂（A）と樹脂（B）の混合物であることを特徴とする、〔1〕または〔2〕に記載した、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0014】〔4〕樹脂（A）と樹脂（B）を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物が、樹脂（A）と樹脂（B）が化学結合及び／又は吸着したものであることを特徴とする、〔1〕または〔2〕に記載した、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0015】〔5〕前記ガスバリア性樹脂組成物により被膜形成したフィルムが、温度20℃、相対湿度65%において、酸素又は二酸化炭素につき、 $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{s} / \text{mmHg}$ 以下のガスバリア性を発現するものである、〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載した、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0016】〔6〕樹脂（A）と樹脂（B）の合計重量を基準として、樹脂（A）が10～90重量%、樹脂

（B）が90～10重量%である、〔1〕乃至〔5〕の何れかに記載した樹脂組成物

〔7〕樹脂（A）が、カルボキシル基を含有する単量体（a-1）、水酸基を含有する単量体（a-2）、及び、その他の単量体（a-3）の合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体（a-1）5～80重量%、水酸基を含有する単量体（a-2）20～95重量%、その他の単量体（a-3）0～75重量%との共重合体である、〔1〕乃至〔6〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0017】〔8〕カルボキシル基を含有する単量体（a-1）及び／又はカルボキシル基を含有する単量体（b-1）が、アクリル酸及び／又はメタアクリル酸を含むものである、〔1〕乃至〔7〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0018】〔9〕水酸基を含有する単量体（a-2）及び／又は水酸基を含有する単量体（b-2）が、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び／又は2-ヒドロキシエチルメタアクリレートを含むものである、〔1〕乃至〔8〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0019】〔10〕その他の単量体（a-3）及び／又はその他の単量体（b-3）が、アルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、スチレン、酢酸ビニル、アクリルアミド及びメタアクリルアミドからなる群から選択された少なくとも一種である、〔1〕乃至〔9〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0020】〔11〕樹脂（A）と樹脂（B）が水に溶解又は分散したものであることを特徴とする〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0021】〔12〕樹脂（A）が水に溶解し、樹脂（B）が樹脂粒子として水に分散したものであることを特徴とする〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0022】〔13〕樹脂（A）と樹脂（B）を同一粒子内に含有する樹脂粒子が水に分散してなることを特徴とする〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0023】〔14〕単量体（a-1）と単量体（a-2）の合計量が、単量体（a-1）、単量体（a-2）および単量体（a-3）の合計重量を基準として、50～100重量%であることを特徴とする〔1〕乃至〔13〕の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0024】〔15〕単量体（b-3）の量が、単量体（b-1）、単量体（b-2）および単量体（b-3）の合計重量を基準として、70～100重量%であることを特徴とする〔1〕乃至〔14〕の何れかに記載した

ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物。

【0025】[16][1]乃至[15]に記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法であって、樹脂(A)の存在下で樹脂(B)を重合することを特徴とする、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法。

【0026】[17][1]乃至[15]に記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法であって、樹脂(B)の存在下で樹脂(A)を重合することを特徴とする、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法。

【0027】[18][1]乃至[15]の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を基材にコーティングしてなるガスバリア性構造物。

【0028】[19][1]乃至[15]の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物をフィルムにコーティングしてなるガスバリア性フィルム。

【0029】[20]ガスバリア層と、該ガスバリア層を上下から挟む熱可塑性樹脂フィルムとを有するガスバリア性フィルムであって、前記ガスバリア層が、[1]乃至[15]の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を成膜してなる層であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【0030】[21][1]乃至[15]の何れかに記載したガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を基材に塗布することにより、該基材にガスバリア性を付与することとを特徴とするガスバリア性付与方法。

【0031】[22]前記基材がフィルムであることを特徴とする[21]に記載のガスバリア性付与方法。

【0032】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0033】[ガスバリア性]本発明におけるガスバリア性は、ASTM D-3985、又は、JIS K7126で規定された方法で測定することができ、本発明のガスバリア性の数値は温度20℃相対湿度65%で測定したときの透過係数を意味する。

【0034】本発明により得られる樹脂組成物フィルムの酸素又は二酸化炭素の透過係数は、 $20 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{s} / \text{mmHg}$ 以下、さらには $15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{s} / \text{mmHg}$ 以下、より好ましくは $10 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{s} / \text{mmHg}$ 以下、最も好ましくは $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{s} / \text{mmHg}$ 以下である。

【0035】[カルボキシル基を含有する単量体]本発明における、カルボキシル基を含有する単量体(a-1)・(b-1)は、カルボキシル基を含有していれば特に限定されるものではない。

【0036】本発明におけるカルボキシル基含有単量体(a-1)・(b-1)の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、

クロトン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸が挙げられ、このうちアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸が好ましく、アクリル酸、メタアクリル酸が特に好ましい。これらの単量体は、単独で、又は、2種類以上組み合わせて選択することができる。

【0037】[水酸基を含有する単量体]本発明における、水酸基を含有する単量体(a-2)・(b-2)は、水酸基を含有していれば特に限定されるものではない。

【0038】本発明における水酸基含有単量体(a-2)・(b-2)の具体例として、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタアクリレート、2-ヒドロキシビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタアクリレート等の水酸基含有不飽和カルボン酸エステルまたは水酸基含有不飽和エーテルが挙げられ、これらの単量体は、単独で、又は、2種類以上組み合わせて選択することができる。これらのうち、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び/又は2-ヒドロキシエチルメタアクリレートを含むものが特に好ましい。水溶性に優れ、良好な重合安定性が得られるからである。

【0039】[その他の単量体]本発明における、その他の単量体[(a-1)・(a-2)・(b-1)・(b-2)以外のその他の共重合可能な単量体](a-3)・(b-3)は、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル以外であれば、特に限定されるものではない。

【0040】本発明におけるその他の共重合可能な単量体(a-3)・(b-3)の具体例として、例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート等のアルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族系単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタアクリルアミド等のアミド基含有単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等のエポキシ基含有単量体；スチレンスルホン酸及びその塩類、2-アクリルアミド-2-メチルプロパ

ンスルホン酸及びその塩類等のスルホン酸基含有単量体；ブタジエン；エチレン；酢酸ビニル等が挙げられ、これらの単量体は、単独で、又は、2種類以上組み合わせて選択することができる。これらのうち、アルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、スチレン、酢酸ビニル、アクリルアミド及びメタアクリルアミドからなる群から選択された少なくとも一種が好ましく、特に、アルキルアクリレート及び／又はアルキルメタアクリレートを含むものが好ましい。良好な重合安定性が得られるからである。

【0041】〔樹脂(A)〕本発明における樹脂(A)は、カルボキシル基を含有する単量体(a-1)と、水酸基を含有する単量体(a-2)と、その他の共重合可能な単量体(a-3)との(共)重合体である。

【0042】単量体(a-1)の量は、単量体(a-1)、(a-2)および(a-3)の合計重量を基準として、5~100重量%、好ましくは20~95重量%、より好ましくは35~95重量%とする。また、単量体(a-2)の量は、上記合計重量を基準として、0~95重量%とする。このような量とすることにより、

充分なガスバリア性が得られる。

【0043】単量体(a-1)および(a-2)の合計量は、上記合計重量を基準として、好ましくは50~100重量%、より好ましくは70~100重量%、最も好ましくは90~100重量%とする。このような合計量とすることにより、充分なガスバリア性が得られる。

【0044】なお、水酸基含有単量体(a-2)及び、その他の共重合可能な単量体(a-3)は、樹脂に要求される性能に応じて、適宜選択されるが、特に耐水性が必要とされる場合には、カルボキシル基含有単量体(a-1) 5~80重量%、水酸基含有単量体(a-2) 20~95重量%、その他の共重合可能な単量体(a-3) 0~75重量%であることが好ましく、さらには、カルボキシル基含有単量体(a-1) 5~50重量%、水酸基含有単量体(a-2) 50~95重量%、その他の共重合可能な単量体(a-3) 0~45重量%であることがより好ましい。

【0045】〔樹脂(A)のガラス転移温度〕樹脂

(A)の理論的なガラス転移温度に特段の制限はないが、一般的には0℃~200℃である。樹脂(A)のガラス転移温度が室温よりも著しく低い場合、例えば氷点下では、成形したフィルムがベタ付くことがあり、逆に200℃を越えるような場合は、成膜不良をおこさないために、成型時の乾燥温度を著しく高くしなければならぬ場合がある。

【0046】〔樹脂(A)の重量平均分子量〕樹脂

(A)の重量平均分子量は特に制限されるものではないが、一般的には1000~10万が好ましい。分子量が1000未満であると、成膜したフィルムの耐水性が低下することがあり、又10万より大きい場合は、樹脂の

粘度が増大し、取り扱いが困難になる場合がある。なお、分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によって測定できる。

【0047】〔樹脂(B)〕本発明における樹脂(B)は、カルボキシル基を含有する単量体(b-1)と、水酸基を含有する単量体(b-2)と、その他の共重合可能な単量体(b-3)との合計重量を基準として、カルボキシル基を含有する単量体(b-1) 0~4重量%と、水酸基を含有する単量体(b-2)又はその他の共重合可能な単量体(b-3)からなる群から選ばれた、少なくとも1種以上の単量体96~100重量%との(共)重合体からなる。

【0048】カルボキシル基を含有する単量体(b-1)が4重量%を超えると樹脂の粘度が増大し、取り扱いが困難になる場合がある。特に耐水性が必要とされる場合には、カルボキシル基を含有する単量体(b-1) 0~2重量%、水酸基を含有する単量体(b-2) 0~20重量%、その他の共重合可能な単量体(b-3) 78~100重量%が好ましく、より好ましくはカルボキシル基を含有する単量体(b-1) 0重量%、水酸基を含有する単量体(b-2) 0~10重量%、その他の共重合可能な単量体(b-3) 90~100重量%である。

【0049】〔水酸基を含有する単量体(b-2)〕水酸基を含有する単量体(b-2)として特に好適なのは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートである。

【0050】〔その他の単量体(b-3)〕その他単量体[(b-1)・(b-2)以外のその他の共重合可能な単量体](b-3)として特に好適なのは、メチルメタアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、スチレンである。

【0051】単量体(b-3)の量は、単量体(b-1)、単量体(b-2)および単量体(b-3)の合計重量を基準として、好ましくは70~100重量%、より好ましくは85~100重量%、最も好ましくは96~100重量%とする。このようにすれば、樹脂(B)を製造安定性良く得ることができ、また、得られる樹脂組成物の作業性が良好となる。

【0052】〔樹脂(B)のガラス転移温度〕樹脂

(B)の理論的なガラス転移温度に特段の制限はないが、一般的には-50℃~200℃である。ガラス転移温度は、本発明に係わる組成物を使用した際の乾燥条件で、十分に成膜するような条件で、適時選択される。

【0053】〔樹脂(B)の重量平均分子量〕樹脂



(B)の重量平均分子量は、特に制限されるものではないが、一般的には1万～1000万である。

【0054】〔樹脂(A)及び樹脂(B)に含有されているカルボキシル基〕樹脂(A)及び樹脂(B)に含有されているカルボキシル基は、カリウム、ナトリウム等の金属塩類；アンモニア、アミン等の有機塩基類で、その1部又は全部を中和することもできる。フィルムのガスバリア性や耐水性を向上させるという意味から、中和剤としては有機塩基類が好ましい。

【0055】カルボキシル基を含有する単量体(a-1)および(b-1)の合計量は、樹脂(A)および樹脂(B)の合計重量を基準として、好ましくは10～90重量%、より好ましくは20～80重量%とする。このようにすることによって良好なガスバリア性が得られる。

【0056】〔樹脂(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物〕本発明に係る樹脂

(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物は、樹脂(A)と樹脂(B)が混合、又は化学的に結合した組成物である。化学的結合とは共有結合、イオン結合、水素結合、配位結合等の化学結合等を行い、吸着現象をも含んだものである。樹脂(A)と樹脂(B)の比率は、合計重量を基準として、樹脂(A)10～90重量%、樹脂(B)90～10重量%であることが好ましい。樹脂(A)が10重量%未満であると、成膜したフィルムのガスバリア性が低下する場合があります。90重量%を超えると、フィルムの耐水性が低下する場合があります。より好ましくは樹脂(A)30～90重量%、樹脂(B)70～10重量%で、最も好ましくは樹脂(A)40～80重量%、樹脂(B)60～20重量%ある。

【0057】本発明における樹脂(A)及び樹脂(B)は、溶媒に溶解、あるいは分散した状態が取り扱い上好適である。樹脂(A)が溶媒に溶解し、樹脂(B)が樹脂粒子として水等の溶媒に分散したものがより好ましく、樹脂(A)と樹脂(B)を同一粒子内に含有する樹脂粒子が水に分散したものが最も好ましい。なお、「樹脂(A)と樹脂(B)を同一粒子内に含有する樹脂粒子が水に分散した」とは、樹脂(B)が水中に分散し、この樹脂(B)の表面に樹脂(A)が吸着または結合した形態をいい、たとえば、アクリル系ポリマーからなる疎水性コアと、水溶性ポリマーからなる水溶性シェルと、からなる複合エマルジョン等の形態をいう。

【0058】前述したように、PVA等の水溶性ポリマーはガスバリア性材料として有効であるが、水溶液にした場合、粘度が高くなるという課題を有していた。これは、水中で水溶性ポリマーの分子鎖間のからみ合いが起こることに起因するものと考えられる。これに対し、上記複合エマルジョンの形態を採用した場合、水溶性ポリマーが疎水性樹脂分散体表面に吸着または結合した形態

となるため、水溶性ポリマーの分子鎖間のからみ合いが抑制され、粘度上昇を抑えることができる。このため、PVAが通常用いられる塗工作業用の形態である水溶液の形態を採用した場合と比較して、本発明の樹脂組成物では、水溶性ポリマー濃度を高くしても良好な作業性が得られる。

【0059】使用される溶媒は特に制限されるものではなく、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、グリコール類、エーテル類等の水溶性有機溶剤；トルエン、キシレン等の非水溶性溶剤を、単独で、又は、2種類以上組み合わせ、使用することができる。特に、環境問題の観点から、水を主成分とした溶媒が好適である。

【0060】〔樹脂(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法〕本発明に係る樹脂(A)と樹脂(B)を含んでなるガスバリア性被膜形成性樹脂組成物の製造方法(重合方法)は、特に制限されるものではないが、通常は重合熱の制御の問題から溶媒中で重合が行われる。一般的にはラジカル重合が好適である。

【0061】〔開始剤〕ラジカル重合を行う場合に使用される開始剤の具体例としては、例えば、過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；あるいはこれらと鉄イオン等の金属イオン及びナトリウムスルホキシレート、ホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤との組み合わせによるレドックス開始剤等が挙げられる。

【0062】ラジカル重合時に使用される開始剤の使用量は、一般的には、単量体の総重量を基準として、0.1～20重量%である。

【0063】〔分子量調整剤〕また、必要に応じて、t-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のメルカプタン類、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸及びこれらのソーダ塩等のアリル化合物などを、分子量調整剤として使用することも可能である。

【0064】〔界面活性剤〕さらに、樹脂粒子の安定性を向上させるために、通常の乳化重合に使用される界面活性剤を用いることも可能であり、特に溶媒が水を主成分とする場合に好適である。かかる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、その他の反応性界面活性剤等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を併用することができる。

**【0065】① 非イオン系界面活性剤**

非イオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、tert-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられる。

**【0066】② アニオン系界面活性剤**

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、tert-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられる。

**【0067】③ カチオン系界面活性剤**

カチオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

**【0068】〔樹脂粒子の平均粒子直径〕**本発明において、樹脂組成物を構成する樹脂粒子の平均粒子直径は、1~1000nmが好ましく、より好ましくは1~700nm、最も好ましくは1~500nmである。粒子径が1000nmを超える場合は、成膜したフィルムの平滑性が失われる、ガスバリア性が低下することがある。

**【0069】〔重合方法〕**重合時には、前記した各種の単量体は、溶媒にこれを一括して、もしくは分割して、あるいは連続的に滴下して加え、前記した開始剤の存在下に、0℃~200℃の温度で重合される。

**【0070】**本発明における樹脂組成物は、樹脂(A)と樹脂(B)を混合、又は化学的に結合したものであり、上記した方法により樹脂(A)と樹脂(B)を重合した後、樹脂(A)と樹脂(B)を混合攪拌する方法；樹脂(A)と樹脂(B)を化学的に結合させる架橋剤を配合し、混合攪拌する方法；樹脂(A)の存在下で樹脂(B)を重合する方法；樹脂(B)の存在下で樹脂(A)を重合する方法等により、所望の樹脂組成物を得ることができる。この際に行う重合としては、前記した重合方法、溶媒、開始剤、分子量調節剤、及び界面活性剤を用いることが可能である。また、樹脂(A)と樹脂(B)を化学的に結合させる架橋剤としては、鉄、亜鉛、錳、銅、アルミニウム、ジルコニウム等の金属、及

びその塩；メラミン等のメチロール化合物；イソシアネート化合物；グリシジル基を含有したエポキシ化合物；グリオキザール等のアルデヒド化合物等が挙げられ、これらの1種もしくは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

**【0071】〔添加剤〕**本発明における樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。各種添加剤としては、例えば、硬化剤、架橋剤、顔料、造膜助剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、無機塩等が挙げられる。中でも、硬化剤と架橋剤、及び顔料は成膜されたフィルムの各種性能を向上させることができるため、併用することが好ましい。

**【0072】〔硬化剤・架橋剤〕**硬化剤及び架橋剤の具体例としては、鉄、亜鉛、錳、銅、アルミニウム、ジルコニウム等の金属、及びその塩；メラミン等のメチロール化合物；イソシアネート化合物；グリシジル基を含有したエポキシ化合物；グリオキザール等のアルデヒド化合物等が挙げられる。

**【0073】**これら、硬化剤及び架橋剤の添加率としては、一般的には単量体の総重量を基準として、0.1~10重量%である。

**【0074】〔顔料〕**顔料の具体例としては、カオリナイト、ハロサイト、モンモリロナイト、パーキュライト、ディッカイト、ナクライト、アンチゴライト、パイロフィライト、ヘクトライト、パイデライト、マーガライト、タルク、テトラシリリックマイカ、白雲母、金雲母、緑泥石等の無機層状化合物；カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、硫酸バリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、等の無機化合物；架橋ポリスチレン系粒子等の有機フィラー等が挙げられる。

**【0075】**これら、顔料の添加率としては、一般的には単量体の総重量を基準として、1~30重量%である。さらには、1~15重量%がより好ましい。

**【0076】**顔料の添加率が30重量%を超えると、成膜させたフィルムに微細な隙間が生じ、ガスバリア性が低下する場合がある。また1重量%未満であると、添加した効果が得られない。

**【0077】〔第三成分〕**さらに、樹脂(A)と樹脂(B)に加え、第三成分として、公知の水溶性樹脂を組み合わせて使用することも可能である。公知の水溶性樹脂としては、例えば、ポリアルコール系ポリマー、糖類、アミノ酸類、ポリエチレンオキサイド類、ポリエーテルグリコール類、セルロース類等が挙げられる。

**【0078】〔コーティング剤組成物〕**本発明における樹脂組成物を含有してなるコーティング剤組成物を、各種基材、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等からなるフィルム、紙、建築用ボード類、建築構造物等に塗布しフィルムを成膜することにより、ガスバリア性を有し

たフィルム及び構造物を得ることができる。特に、熱可塑性樹脂フィルムや紙に塗工し成膜させることにより、包装用ガスバリアフィルムを得ることができる。また、ガスバリア性を有したフィルム及び構造物が多層構造である場合、本発明における樹脂組成物を含有してなるコーティング剤組成物を塗工した層が、上層、下層、中間層のどの層に使用されていても構わない。

【0079】〔熱可塑性樹脂フィルム〕熱可塑性樹脂フィルムの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン12等のポリアミド；エチレン酢酸ビニル共重合体又はその酸化物；ポリスチレン；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリフェニレンオキサイド；ポリフェニレンサルファイド；芳香族ポリアミド；ポリイミド；ポリアミドイミド；セルロース；酢酸セルロース；ポリビニルアルコールなど、及びこれらの共重合体が挙げられる。コストパフォーマンス、透明性、ガスバリア性等の観点から、ポリオレフィンやポリエステル、ポリアミド等のフィルムが好ましい。

【0080】本発明に係るガスバリア性フィルムは、ガスバリア層と、このガスバリア層を上下から挟む熱可塑性樹脂フィルムとを有するガスバリア性フィルムであって、ガスバリア層を、本発明のガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を成膜してなる層とする構成を有することが好ましい。たとえば、熱可塑性樹脂フィルムからなる第一の層と、本発明のガスバリア性被膜形成性樹脂組成物を成膜してなる第二の層と、熱可塑性樹脂フィルムからなる第三の層がこの順に積層した構造の多層フィルムが好ましい形態として挙げられる。このような構造とすることにより、本発明のガスバリア性被膜形成性樹脂組成物からなるフィルム層が損傷したり吸水することによるフィルム特性の低下を有効に防止できる。なお、ガスバリア性被膜形成性樹脂組成物からなる層の厚みは適宜設定されるが、たとえば0.1~20 $\mu$ m、好ましくは0.5~10 $\mu$ m程度の厚み（成膜・乾燥後の厚み）とすることができる。

【0081】〔建築用ボード類・建築構造物〕さらに、建築用ボード類や建築構造物に塗布し成膜させることにより、酸素による酸化劣化防止、炭酸ガスによる中性化防止効果を得ることが可能である。建築用ボード類の具体例としては、石膏ボード、セメント板、木毛セメント板、石綿セメント板、繊維板、珪酸カルシウム板、パーティクルボード、合板が挙げられ、また建築用構造物の具体例としては、コンクリート、鉄骨、壁、梁、床等が挙げられる。

【0082】

【実施例】次に本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

【0083】以下、部及び%は全て重量基準である。

【0084】〔実施例1〕脱イオン水300部を反応容器に仕込み、窒素気流下で80℃に昇温した。これとは別に、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート129部、アクリル酸86部の混合液を、20%水酸化ナトリウム水溶液48部で中和させた混合物を作り、反応容器に開始剤として、過硫酸カリウム11部を投入溶解後、先の単量体混合液を2時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温で2時間保持して重合を完結させた。その後、イオン交換水380部を反応容器に加え、80℃に昇温した。これとは別に、メチルメタアクリレート40部、イソブチルアクリレート37部、メタアクリル酸3部、n-ドデシルメルカプタン0.2部の混合液を作り、反応容器に開始剤として、過硫酸アンモニウム0.4部を投入溶解後、先の単量体混合液を3時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温で1時間保持し、触媒として過硫酸アンモニウムを0.1部添加し、更に同温で2時間保持して重合を完結させた。得られた樹脂の固形分は30%、pHは4.0で、光散乱測定による重量平均粒子径は320nmであった。

【0085】得られた樹脂を、膜厚23 $\mu$ mの両面コロナ放電処理した二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下PET）上に、乾燥後の膜厚が2.5 $\mu$ mになるように塗布し、直ちに100℃の熱風乾燥機で1分間乾燥させ、評価フィルムを作成し、温度20℃、相対湿度65%の条件で酸素ガス透過度を測定した。その後、以下の計算式により、樹脂フィルム単体の酸素ガス透過度及び、酸素ガス透過係数を算出した。結果を表1に示す。

$$1/P<total>=1/P<film>+1/P<PET>$$

$P<total>$ : PETフィルムと樹脂組成物フィルムを積層した積層フィルムの酸素ガス透過度

$P<film>$ : 樹脂組成物単体フィルムの酸素ガス透過度

$P<PET>$ : 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）単体の酸素ガス透過度

$$\text{ガス透過係数}=1.523 \times 10^{-12} \times P<film> \times d$$

d: 樹脂組成物単体フィルムの厚さ（mm）

〔実施例2〕脱イオン水467部を反応容器に仕込み、窒素気流下で80℃に昇温した。これとは別に、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート19部、アクリル酸171部の混合液を作り、反応容器に開始剤として、過硫酸カリウム10部を投入溶解後、先の単量体混合液を2時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温で2時間保持して重合を完結させた。その後、イオン交換水80部と20%水酸化ナトリウム水溶液111部を反応容器に加え、80℃に昇温した。これとは別に、メチルメタアクリレート25部、イソブチルアクリレート23部、

メタアクリル酸2部、 $n$ -ドデシルメルカプタン0.1部の混合液を作り、反応容器に開始剤として、過硫酸アンモニウム0.3部を投入溶解後、先の単量体混合液を3時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温で1時間保持し、触媒として過硫酸アンモニウムを0.1部添加し、更に同温で2時間保持して重合を完結させた。得られた樹脂の固形分は30%、pHは3.8で、光散乱測定による重量平均粒子径は380nmであった。

【0086】その後、実施例1と同様の方法で、評価フィルムを作成し、酸素ガス透過度を測定し、酸素ガス透

【0087】【比較例1】市販のガスバリアコーティン

グ用ポリ塩化ビニリデンラテックス、固形分42%、pH2、を用い、実施例1と同様の方法で、評価フィルムを作成し、酸素ガス透過度を測定し、酸素ガス透過係数を算出した。結果を表1に示す。

【0088】【比較例2】市販のポリビニルアルコール（クラレポパールPVA-205）を固形分42%になるようにイオン交換水に溶解しようとしたが、溶解不可能であった。また、固形分30%に調整したところ、溶液の粘度は1万mPa・Sとなり、塗工不可能であった。

【0089】

【表1】

	酸素ガス透過係数 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} / \text{mmHg}$	樹脂固形分 %	粘度 $\text{mPa} \cdot \text{S} / 20^\circ\text{C}$	塗工性	環境対応
実施例1	$0.5 \times 10^{-13}$	30	350	○	○
実施例2	$0.2 \times 10^{-13}$	30	200	○	○
比較例1	$0.5 \times 10^{-13}$	42	20	○	×
比較例2	—	30	10000	×	○

【0090】

【発明の効果】本発明に係る樹脂組成物は、環境問題に対応し、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンを含まない樹脂組成物で、非常に優れたガスバリア性を発揮する。従って、各種包装材料、建築材料のコーティング剤として有用である。

【0091】本発明の樹脂組成物は、PVDC並の樹脂特性値（樹脂固形分、粘性）を有し、塗工性に優れ、優れたガスバリア性を有することから、PVDC代替ガスバリアコーティング剤として、使用することができる。

【0092】本発明に係る樹脂組成物をコーティング組成物に応用した場合、優れたガスバリア性を活かして、食品包装材料、医薬品包装材料、建築構造物劣化防止材料に適用できる。

【0093】以上を整理すると、本発明は、少なくとも、以下の①～③の発明の効果を発揮する。

【0094】① 環境問題に対応している。

【0095】② 優れたガスバリア性を発揮する。

【0096】③ 各種包装材料・建築材料のコーティング剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 石田 忠  
神奈川県横浜市栄区笠岡町1190番地 三井化学株式会社内

(72)発明者 星野 太  
神奈川県横浜市栄区笠岡町1190番地 三井化学株式会社内